

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-109825

(43)Date of publication of application : 08.07.1982

(51)Int.CI.

C08G 63/12

C08G 63/52

// C08F299/04

(21)Application number : 55-187193

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 26.12.1980

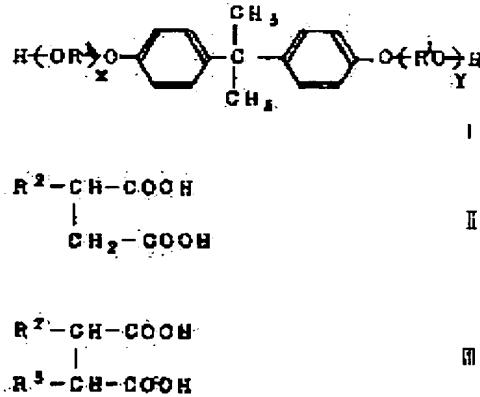
(72)Inventor : YASUDA SHINICHIRO
MORIMOTO HIDETSUGU
SONOBE JUNJI

(54) PREPARATION OF NOVEL POLYESTER RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the titled resin having high toughness and excellent abrasion resistance and flexibility, by the polycondensation of a diol having an etherified diphenol as the skeleton with an acid component containing a specific dibasic carboxylic acid (anhydride) and trimellitic acid (anhydride).

CONSTITUTION: The objective resin is prepared by the polycondensation of (A) a diol of formula I (R₁ is 2W4C alkylene; X and Y are positive integers; the average of X+Y is 2W16), e.g. polyoxypropylene (2,2)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl) propane with (B) an acid component consisting of (i) 1W50mol% dibasic carboxylic acid (anhydride) of formula II or formula III (R₂ and R₃ are 4W20C hydrocarbon group) such as n-dodecanyl succinate, (ii) pref. 20W30mol% trimellitic acid (anhydride) and (iii) the residual part of phthalic acid, etc. The polycondensation is carried out, e.g. at 180W250° C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭57-109825

⑩ Int. Cl.³ 識別記号 厅内整理番号 ⑬ 公開 昭和57年(1982)7月8日
 C 08 G 63/12 7919-4 J
 63/52 7919-4 J 発明の数 1
 // C 08 F 299/04 8118-4 J 審査請求 未請求

(全 6 頁)

④ 新規ポリエステル樹脂の製造方法

② 特 願 昭55-187193
 ② 出 願 昭55(1980)12月26日¹
 ② 発明者 安田晋一郎
 和歌山市弘西674-16
 ② 発明者 森本英嗣

和歌山県海草郡下津町市坪161
 ② 発明者 園部淳司
 和歌山市園部492
 ② 出願人 花王石鹼株式会社
 東京都中央区日本橋茅場町1丁目1番地
 ② 代理人 弁理士 古谷馨

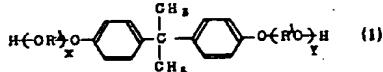
明細書

1. 発明の名称

新規ポリエステル樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

1 (イ) 下記の一般式



(式中 R' は炭素数 2 乃至 4 のアルキレン基であり、x, y は正の整数であり、その和の平均値は 2 乃至 1.6 である。) で示されるジオール成分と。

(ロ) 2 倍以上の多価カルボン酸、その無水物及びその低級アルキルエステルからなる群から選ばれる酸成分とを結合底合せしめてポリエステル樹脂を製造する方法において、当該酸成分 (ロ) が、下記一般式



(式中 R², R³ は炭素数 4 乃至 20 の飽和もしくは不飽和の炭化水素基である。) で示される 2 倍カルボン酸もしくはその無水物

を 1 乃至 50 モル %、トリメリット酸もしくはその無水物を 1.0 乃至 50 モル % 含有することを特徴とする新規ポリエステル樹脂の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は強靭で耐摩耗性に優れ、かつ柔軟性のある新規ポリエステル樹脂の製造方法に関するものである。

従来ポリエステル樹脂を製造する方法として、ジカルボン酸とエーテル化ジフェノールを骨格にもつジオールとを反応させて線状ポリエステルを製造する方法、この二成分の他に第三成分としてエーテル化ポリヒドロキシル化合物を使用し非線状ポリエステルを製造する方法、第三成分として 5 塩基酸以上の多価カルボン酸を使用し非線状ポリエステルを製造する方法が知られている。

これらの方法で製造されたポリエステル樹脂はある程度良好な性能を有する。しかし、線状ポリエステル樹脂の場合には不飽和モノマーに対

して良好な溶解性を示すが強靭性、耐摩耗性に欠ける為、硬化ポリエスチルとしての性能はまだ不充分である。又、電子写真に使用するトナー用のペインダーとして使用する事はできるが、定着方式にヒートローラーを使用する高速コピーにはオフセット現象が発生し使用できない。

一方、非線状ポリエスチルでは、第三成分としてエーテル化ポリヒドロキシ化合物を使用したポリエスチル樹脂の場合、ある程度不飽和モノマーに対する溶解性は保持したまま強靭性、耐摩耗性が改良されるが、ガラス転移点が高くならない為、特に粉体で使用する場合固化する危険性が高く、硝子織維マットのペインダー、電子写真的トナー用ペインダーには使用し難いという欠点がある。

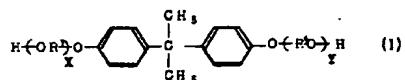
又、5塩基酸以上の多価カルボン酸を第三成分として使用する場合、使用量が少ないと効果が薄く、使用量を増やすと効果はあるが、逆に硬くもろくなり、かつ高い軟化点をもつ樹脂となるばかりでなく、不飽和モノマーに不溶とな

り硬化ポリエスチルに使用できない。又、製造上も製造中反応槽で固化する恐れがあり危険である。

かかる状況であるので、強靭で耐摩耗性に優れ、柔軟性があり、かつ、比較的高いガラス転移点と適当な軟化点を持つのみでなく、不飽和モノマーに溶解するポリエスチル樹脂の出現が望まれていた。

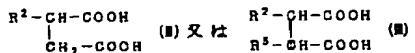
本発明者はこの点について観察研究の結果本発明に到達した。

即ち、本発明は(1)下記の一般式



(式中 R は炭素数2乃至4のアルキレン基であり、 x 、 y は正の整数であり、その和の平均値は2乃至16である。)で示されるジオール成分と、何2価以上の多価カルボン酸、その無水物及びその低級アルキルエスチルからなる群から選ばれる酸成分とを結合重合せしめてポリエ

ステル樹脂を製造する方法において、当該酸成分が、下記一般式



(式中 R^2, R^3 は炭素数4乃至20の飽和もしくは不飽和の炭化水素基である。)で示される2価カルボン酸もしくはその無水物を1乃至50モル%、トリメリット酸もしくはその無水物を10乃至50モル%含有することを特徴とする新規ポリエスチル樹脂の製造方法にかかるものである。

本発明において、トリメリット酸またはその無水物の使用量が多くなるに従つて、得られる樹脂のガラス転移点は上昇し、耐摩耗性が向上するが、反面硬くなるという傾向がある。また前記一般式(2)又は(3)で示される化合物もしくはその無水物の使用量が多くなるに従つて、得られる樹脂の耐衝撃性、耐屈曲性、溶剤溶解性は向上するが、反面、ガラス転移点が低下し、樹脂粉末が固化し易いという傾向がある。このため、

トリメリット酸またはその無水物を酸成分(2)中の10~50モル%、好ましくは20~50モル%使用し、前記一般式(2)又は(3)で示される化合物もしくはその無水物を酸成分(2)中の1~50モル%使用することによつて、バランスのとれたポリエスチル樹脂を製造することができる。

酸成分(2)の残余の化合物としてはフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、マレイン酸およびそれらの無水物、およびそれらの低級アルキルエスチルなどの通常のポリエスチル樹脂の製造に使用される化合物が使用できる。

本発明によつて製造されるポリエスチル樹脂の用途は、①粉末状として使用する用途と、②有機溶剤に溶解して溶液として使用する用途と、③不飽和モノマーに溶解した溶液として使用する用途とに大別されるが、③の用途に用いる際には上記の化合物としては不飽和ジカルボン酸である、フマル酸、マレイン酸を使用する必要があるが、①、②の用途に用いる際には特に限

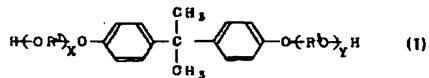
定はない。

本発明により製造されるポリエステル樹脂の軟化点は環式で測定して80～150℃であることが好ましく、更に好ましくは100～140℃である。

本発明で得られる樹脂は粉末状にしてガラス織維マットのバインダー、電子写真用トナーのバインダーなどとして使用され、有機溶剤に溶解した溶液の形で光導電性物質の基材とのバインダーなどとして有効に使用される。

上記したように酸成分何の一成分として不飽和カルボン酸またはその無水物を使用した場合には、上記の用途の外に、不飽和モノマー、例えばステレン、ビニルトルエン、クロロステレン、ジアリルフタレートなどに溶解し、所要、熱硬化性ポリエステル樹脂として使用される。

本発明に使用される一般式



げられる。

本発明に於て使用されるジョール成分に結合により更に2官能以上のポリヒドロキシ化合物を約5モル%以下使用する事もできる。

かかるポリヒドロキシ化合物としては、エチレンクリコール、プロピレンクリゴール、グリセリン、ベンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、水素添加ビスフェノールA、ソルビトール、又はそれらのエーテル化ポリヒドロキシ化合物、即ちポリオキシエチレン(1.0)ソルビトール、ポリオキシプロピレン(3)グリセリン、ポリオキシエチレン(4)ベンタエリスリトール等が挙げられる。

本発明に於ては通常、ポリオール成分と多価カルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中にて180℃～250℃の温度で縮合する事により製造する事ができる。この酸反応を促進せしめる為、通常使用されているエステル化触媒、例えば酸化亜鉛、酸化第一錫、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジラウレート等を使用する事

特開昭57-109825(3)

(式中R¹、R²、R³は前記のとおり)で表わされるジョールの例としては

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、

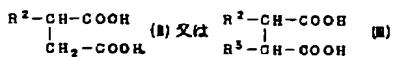
ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、

ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、

ポリオキシプロピレン(15)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、

等が挙げられる。

本発明に使用される一般式



(但し、R²、R³は前記のとおり)で表わされる2価カルボン酸の例としては

n-ドデセニルとはく酸、イソードデセニルとはく酸、n-ドデシルとはく酸、イソードデシルとはく酸、イソ-オクチルとはく酸、n-オクチルとはく酸、n-ブチルとはく酸、等が挙

ができる。又、同様の目的の為、減圧下にて製造する事もできる。

以下に本発明の樹脂の製造例及び樹脂の使用例を示すが、本発明はこれらによつて制限されるものではない。

製造例1

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン700グラム、フマル酸150グラム、n-ドデセニル無水とはく酸55.4グラム、ハイドロキノン0.1グラムをガラス瓶184つロフラスコに入れ、温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管をとりつけ、電熱マントル中で230℃に昇温せしめ、窒素気流中にて攪拌しつつ反応させた。反応により生成する水が流出しなくなつた時点で酸価を測定すると1.5であった。

更に無水トリメリクト酸63.4グラムを加え約8時間反応させ、酸価が2.0になつた時反応を終了させた。得られた樹脂は淡黄色の固体で

特開昭57-109825(4)

得られた樹脂は淡黄色の固体であり環球式軟化点は125℃であつた。

使用例 1

ボリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン700グラム、フマル酸55.5グラム及びハイドロキノン0.1グラムを製造例1と同様の装置に入れ220℃にて昇温し、窒素気流中で搅拌しつつ反応させた。

設価が20になつた時反応を終了させた。

得られた樹脂は淡黄色の固体で環球法による軟化点は108℃であつた。

比較例 2

ボリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン700グラム、ハイドロキノン0.1グラム及びフマル酸15.5グラムを製造例1と同様の装置に入れ220℃にて反応せしめ反応水が流出しなくなつた時、設価を測定すると1.8であつた。

更に無水トリメリット酸を65.4グラム加え8時間反応させ、設価が20になつた時反応を終了させた。

製造例1にて得られた樹脂を6.5質量ペーセントのステレンと配合した。得られた透明なポリエステルモノマー溶液にベンゾイルペーパークシド触媒を添加し、ファイバーグラスのマットにこの溶液を被覆した。90℃約1時間でこのファイバーグラスマットを硬化せしめると非屈曲性のファイバーグラスマニートが得られた。一方、比較例1により得られた樹脂を6.5質量ペーセントのステレンと配合すると白色溶液となり、前述と同様の方法でファイバーグラスマニートを製造すると屈曲部で白化、剥離が発生した。又、比較例2により得られた樹脂を6.5質量ペーセントのステレンと配合すると一部不溶の溶液となりファイバーグラスマニート製造には不向きであるつた。

製造例 2

ボリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒド

ロキシフェニル)プロパン65.0グラム、フマル酸120グラム、及びイソドデセニル無水ではなく酸55.4グラムを製造例1と同様の装置を用い220℃にて反応せしめた。反応水が流出しなくなつた時点で設価を測定すると1.3であつた。更に無水トリメリット酸を79グラム加え200℃にて反応せしめた。環球式軟化点が120℃に達した時反応を終了せしめ放冷固化の後、粉砕し4.2メッシュ(目開き5.50mm)を通過し、かつ4.2メッシュを通過し1.50メッシュ(目開き1.00mm)を通過しないものが80%以上になる粉体を製造した。

比較例 3

ボリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン61.7グラム、フマル酸25.2グラム及びグリセリン9グラムを製造例1と同様の装置を使用し220℃にて反応せしめ軟化点が120℃に達した時反応を終了せしめた。放冷固化後粉砕せしめ4.2メッシュの粉をすべて通過し、かつ4.2メッシュを通

過し、1.50メッシュを通過しないものが80%以上になる粉体を製造した。

使用例 2

製造例2により製造された樹脂微粉末をバインダーとして以下に記す方法に従つてガラス繊維マットを製造した。

穴のあいた縫5.5mm、幅5.5mmのスチール製プレートをプロアーノのついたマット製造装置に設置し、ガラスチョップドストランドを均一に上部より散布し、先ずスチール製プレートの上に第一層を形成させた。次に1.0秒間水をスプレーし、続いてプロアーノを止めてから粉末バインダーをマット上に均一に散布した。この操作を4回くり返し4層からなるガラス繊維マットを作り、次に200℃のオーブン中に10分間入れておいた。粉末状のバインダーはガラス繊維に対し最終的な付着率が3~4重量%になる様に使用した。得られたガラス繊維マットは2枚のスチール製プレートに直ちにはさみ冷却した。冷却後取り出して縫1.0mm、幅2.5mmの

大きさに切断し、島津製作所製オートグラフ引張り試験機を用い引張り強度を測定した。

更にケーキングは次に説明する方法によりケーキング指数を算出し評価した。

製造例2により製造された樹脂微粉末を常温で2日間真空乾燥し、この粉末12グラムを正確に秤量し40ccのビーカーに入れ55℃でかつ40%，70%，100%の相対湿度雰囲気中に2日間放置後200グラムの荷重をかけ1週間放置した。このサンプルの荷重をはずし、できるだけくずさぬ様にビーカーから取り出し50ccの高さから20メッシュの網の上に落し軽く振とうして網上に残った固形物の重量を測定した。この重量をWとするときケーキング指数は下式にて表わされる。

$$\text{ケーキング指数} = \frac{W \times 100}{12}$$

全く同様にして比較例3によって得られた樹脂及び殆んど同様の粒径を有する市販のペインダ樹脂アトラツク565B（花王アトラス社製ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキ

特開昭57-109825(5)
シフェニル)プロパンとフマル酸とから製造された酸価1.5、環球式軟化点112℃のもの）についてもマント引張り強度、ケーキング指数を測定した。

結果を表1に示す。

表 1

	マント引張り強度	ケーキング指数		
		55℃ 40% RH	55℃ 70% RH	55℃ 100% RH
製造例2により得られた樹脂粉末	18.0	0	0	5
比較例3により得られた樹脂粉末	15.5	0	55	8.5
アトラツク565B	15.0	0	45	7.5

以上の結果から明らかに製造例2により得られた樹脂粉末はより強いマント引張り強度を有しかつ固化し難い事がわかる。

製造例5-1

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-

ヒドロキシフェニル)プロパン49.0g、ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン19.5g、テレフタル酸18.8g、n-ブチルデシル無水こはく酸26.8g及びエステル化触媒としてオルソチタン酸ジイソプロピル0.8gを製造例1と同様の装置にて250℃にて約5時間反応せしめ酸価を測定すると2.0であつた。

更に200℃にて無水トリメリット酸7.8.8gを加え、約4時間反応せしめ、更に減圧下にて2時間反応し、環球式軟化点が115℃に達した時反応を終了させた。得られた樹脂は淡黄色の固体であり、酸価5.5であつた。

製造例5-2

製造例5-1と全く同様にして軟化点120℃での樹脂を製造した。製造例5-1及び5-2で得られた樹脂はジオキサン、メチルエチルケトン等有機溶剤に可溶であつた。

比較例4-1

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-

ヒドロキシフェニル)プロパン49.0g、ポリオキシエチレン(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン19.5g、テレフタル酸20.4.5g及びオルソチタン酸ジイソプロピル0.8gを製造例1と同様の装置にて250℃にて約5時間反応せしめた後更に200℃にて無水トリメリット酸7.8.8gを加え約4時間反応後、減圧下にて約2時間反応し環球式軟化点が115℃に達した時反応を終了させた。得られた樹脂は淡黄色の固体であり酸価は5.4であつた。

比較例4-2

比較例4-1と軟化点が120℃にて反応を終了させた以外は全く同様にして樹脂を得た。

比較例4-3

比較例4-1と軟化点が125℃にて反応を終了させた以外は全く同様にして樹脂を得た。

比較例5-1

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン49.0g、ポリ

オキシエチレン (2)-2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 195 g、テレフタル酸 97 g 及びオルソチタン酸ジイソプロピル 0.8 g を加え製造例 1 と同様に装置にて 230 °C の温度で約 5 時間反応せしめた後酸価を測定すると 1.8 であつた。更に 200 °C にて無水トリメリウト酸 156 g を加え約 5 時間反応せしめ軟化点が 120 °C に達した時反応を終了させた。得られた樹脂は淡黄色の固体であり試みたすべての溶剤に対し一部不溶であり反応装置洗浄が非常に困難であつた。

比較例 5-2

比較例 5-1 と軟化点が 125 °C で反応を終了させた以外は全く同様にして樹脂を得た。得られた淡黄色の樹脂は試みたすべての溶剤に対し不溶物が多く反応装置の洗浄が非常に困難であつた。

又、比較例 5-1、比較例 5-2 とも反応後期の重合速度が著しく速く反応装置内の固化の危険性が非常に高かつた。

使用例 5

製造例 5-1 にて得られた樹脂 95 部とカーボンプラック 5 部をボールミルにて混合後、熱ロールを用いて混練し冷却固化した後ハンマーミルにて粗粉砕後ジェットミルにて微粉砕し、平均粒径約 1.5 ミクロンの粉末を得た。

同様の操作により製造例 5-2、比較例 4-1～4-5 にて得られた樹脂をカーボンと混練りし同一粒径の微粉末を得た。

上述の如く得られた黒色微粉末各 5 g を 150 メッシュ～200 メッシュの鉄粉 95 g と混合し電子写真用現像剤を得た。これらの現像剤を磁気ブラシ法によつて現像し画像の良不良及びオフセット現象発生の有無を比較した。結果を表 2 に示す。

機 械 画 面	機械式軟化点(C) オフセット現象の有無		機 械 画 面	機械式軟化点(C) オフセット現象の有無	
	良	良		良	良
製造例 5-1 にて得られた樹脂	なし	なし	なし	なし	なし
比較例 4-1	115	120	115	120	125
比較例 4-2	*	*	*	*	*
比較例 4-3	*	*	*	*	*
比較例 4-4	*	*	*	*	*
比較例 4-5	*	*	*	*	*
比較例 5-1	*	*	*	*	*
比較例 5-2	*	*	*	*	*
比較例 5-3	*	*	*	*	*
比較例 5-4	*	*	*	*	*
比較例 5-5	*	*	*	*	*

以上の如く製造例 5-1 及び 5-2 により得られた樹脂を使用した場合、より低い温度の樹脂でもオフセット現象が発生せず画像も良好であつた。

これに対し、比較例 4-1～4-5 の樹脂の場合かなり高い軟化点を持つ樹脂でなくてはオフセット現象が発生し、かつ高い軟化点の樹脂を使用した場合定着が不良となる。

又、比較例 5-1 及び 5-2 の場合も同様であり、更にこのタイプの樹脂は前述の如く製造が本発明の樹脂に比較して困難である。